

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-113545

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

B29C 41/12
C08J 5/18
// B29K 1:00
B29L 7:00
C08L 1:18

(21)Application number : 11-300799

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.10.1999

(72)Inventor : SAKAMAKI SATOSHI
NAKAJIMA HIROSHI

(54) METHOD OF MANUFACTURING CELLULOSE ESTER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure sufficient flatness without generating crepe-like irregularity even in a film reduced in casting thickness in the production of a cellulose ester film.

SOLUTION: In a cellulose ester film producing method wherein a dope prepared by dissolving cellulose ester in a solvent is cast on an endless support and drying air is blown against the cast dope while introduced from an air supply port and discharged from an air exhaust port and the cast dope is solidified by volatilizing the solvent to be peeled from the support, the air velocity at the air supply port and the air exhaust port is set to 1.0 m/sec or more and the air supply port and the air exhaust port are provided within a range of 50 cm or less above the normal line of the endless support at a position where the dope cast on the endless support passes after t sec represented by formula 1: $t=100-X/4$ [wherein t is $t>0$ and X is casting thickness (μm)].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-113545

(P2001-113545A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
B 2 9 C 41/12		B 2 9 C 41/12	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	CEP	C 0 8 J 5/18	CEP 4 F 2 0 5
// B 2 9 K 1:00		B 2 9 K 1:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
C 0 8 L 1:18		C 0 8 L 1:18	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)			

(21)出願番号 特願平11-300799

(22)出願日 平成11年10月22日(1999.10.22)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 坂牧 聡
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 中嶋 浩
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100085109
弁理士 田中 政浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースエステルフィルムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 セルロースエステルフィルムの製造において、流延厚みが薄いフィルムであってもチリメン状ムラが発生することなく十分な平面性を確保できるようにする。

【解決手段】 セルロースエステルを溶媒に溶解したドープを無端支持体上に流延し、給気口から導入するとともに排気口から排出することにより乾燥風をドープに吹きつけ、溶媒を揮発させることによりドープを固化させて支持体から剥離するフィルムの製造方法において、前記給気口及び排気口において1.0m/sec以上の風速を有し、かつ、給気口及び排気口は、無端支持体法線±50cm以内に設けられるとともに、無端支持体に流延されたドープが式(1)で示されるt秒より後に通過する位置に設けられている。

$$t = 100 - X / 4 \quad \cdots \cdots (1)$$

〔但し、t>0、X:流延厚み(μm)〕

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースエステルを溶媒に溶解したドープを無端支持体上に流延し、給気口から導入するとともに排気口から排出することにより乾燥風をドープに吹きつけ、溶媒を揮発させることによりドープを固化させて支持体から剥離するフィルムの製造方法において、前記給気口及び排気口において 1.0 m/s 以上の風速を有し、かつ、給気口及び排気口は、無端支持体法線上 50 cm 以内に設けられるとともに、無端支持体に流延されたドープが式 (1) で示される t 秒より後に通過する位置に設けられていることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

$$t = 100 - X/4 \quad \dots\dots (1)$$

〔但し、 $t > 0$ 、 X : 流延厚み (μm)〕

【請求項 2】 流延時のドープの厚みが $400 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 3】 ドープの固形分濃度が、 $12 \sim 27 \text{ wt}\%$ である請求項 1 に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セルロースエステルフィルムの製造方法に関し、より詳しくは、流延厚みが小さくなると顕在化するチリメン状ムラの発生を防止することができるセルロースエステルフィルムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 セルロースエステルフィルムは、透明性がよく、機械的強度が大きく、かつ、湿度の変化及び熱にともなう寸法変動が小さい(寸法安定性がよい)ので、写真感光材料や光学材料の支持体として用いられており、特にセルロースアセテートフィルムは、透明性が大きく、低複屈折性などから、写真フィルム支持体、LCD 用偏光板保護膜等に広く用いられている。このようなセルロースエステルフィルムは、一般的に、セルロースエステルをメチレンクロライドその他の溶媒に溶解してドープを調製し、このドープを無端支持体上に流延し、十分に乾燥した後に剥離する、いわゆる溶液製膜法で製造されている。

【0003】 溶液製膜法で製造したセルロースアセテートフィルムを写真フィルム支持体に用いた場合、フィルム表面の平滑性、膜厚の均一性等は写真フィルムの性能に大きく影響を与えるので、従来、フィルム表面の形状が悪化するのを防止する技術が種々提案されている。例えば、DD26123 号には、 18°C 以下のベルトに対して $20 \sim 28^\circ\text{C}$ の乾燥風を当て、揮発分 $50 \text{ wt}\%$ になるまでは $30 \sim 35^\circ\text{C}$ の乾燥風を自由表面側に平行流で当て、さらに揮発分が低下したら $35 \sim 120^\circ\text{C}$ の乾燥風で乾燥する方法が提案されている。また、特開昭 6

4-55214 号公報には、支持体上にドープを流延し 15 秒以内に乾燥風を流延方向に、かつ支持体に対する角度を $45 \sim 80^\circ$ 、静圧 5 mmHg 以上にする方法が提案されている。

【0004】 ところで、溶液製膜法の問題として、フィルム表面に不連続な流延方向の筋状のムラ(以下、「チリメン状ムラ」という)が生じることがある。このチリメン状ムラは、特に流延厚みが小さくなるにしたがい顕在化し、薄くて平面性のよいフィルムを製造することは非常に困難であった。最近、LCD の薄型化等に伴い、より薄いセルロースエステルフィルムが要求されており、薄さと平面性の両立が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述した DD26123 号及び特開昭 64-55214 号公報で提案された技術は、流延直後にドープ表面に吹き付ける乾燥風の風温、風向、風圧を一定範囲に設定することにより、流延面状の悪化を防ぐものであり、これらの方法はチリメン状ムラの改良にも効果があり、流延厚みが $400 \mu\text{m}$ 以上の領域では十分有効であった。しかしながら、近年求められている薄いフィルムでは、チリメン状ムラがより一層顕在化し、これらの方法では平面性が十分なフィルムを得ることができなかった。

【0006】 本発明は、以上の問題点を解決し、流延厚みが薄いフィルムであってもチリメン状ムラが発生することなく十分な平面性を確保できるセルロースエステルフィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、チリメン状ムラの発生について鋭意検討し、ドープの流延後、一定時間ドープに乾燥風を実質的に吹き付けないようにするとチリメン状ムラの発生を抑制できることを見出した。そして、さらに、種々の流延厚みにおいて、無風乾燥時間とチリメン状ムラの発生との関係について検討し、流延厚みが $400 \mu\text{m}$ より小さい領域であってもチリメン状ムラが発生せず良好な平面性を得られる流延厚みと無風乾燥時間との関係を見出し、本発明を完成させたものである。

【0008】 本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロースエステルを溶媒に溶解したドープを無端支持体上に流延し、給気口から導入するとともに排気口から排出することにより乾燥風をドープに吹きつけ、溶媒を揮発させることによりドープを固化させて支持体から剥離するフィルムの製造方法において、前記給気口及び排気口において 1.0 m/s 以上の風速を有し、かつ、給気口及び排気口は、無端支持体法線上 50 cm 以内に設けられるとともに、無端支持体に流延されたドープが式 (1) で示される t 秒より後に通過する位置に設けられていることを特徴として構成されている。

$$t = 100 - X / 4 \quad \cdots \cdots (1)$$

〔但し、 $t > 0$ 、 X ：流延厚み（ μm ）〕

【0009】本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法においては、所望の流延厚みに対してチリメン状ムラが発生しない無風乾燥時間が決定されるので、流延厚みが薄い場合であっても、給気口又は排気口の位置及び無端支持体の速度を調節することにより、チリメン状ムラを発生させることなく効率よくセルロースエステルフィルムを製造できる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法においては、給気口及び排気口が、無端支持体に流延されたドープが式（1）で示される t 秒より後に通過する位置に設けられている。

$$t = 100 - X / 4 \quad \cdots \cdots (1)$$

〔但し、 $t > 0$ 、 X ：流延厚み（ μm ）〕

【0011】すなわち、換言すれば、流延されたドープは、 t 秒より後に初めて給気口又は排気口により発生する空気流にさらされ乾燥風を受けるものであり、それ以前は実質的に無風乾燥状態におかれているものである。

【0012】給気口及び排気口は t 秒後であれば特に限定されることはなく、また、給気口からの乾燥風の吹き付け方向も特に限定されない。なお、 t 秒以内であっても、無端支持体法線上 50cm を超える箇所又は 1.0m/sec 未満の風速を有する給気口は、必要により設けることができる。

【0013】また、給気口及び排気口は、無端支持体法線上 50cm 以内に設けられ、好ましくは 30cm 以内に設けられる。給気口及び排気口が無端支持体法線上 50cm を超える位置に設けられていると、乾燥の進行に

障害をきたし、生産性を損なう。

【0014】給気口及び排気口において 1.0m/sec 以上の風速を有し、好ましくは 1.5m/sec 以上の風速を有する。給気口及び排気口における風速が 1.0m/sec 未満であると、平面性を損なうことは少ないが、溶媒の乾燥が遅れ、生産性を損なう。

セルローストリアセテート

トリフェニルフォスフェート

ビフェニルジフェニルフォスフェート

からなる組成の固形分を、

メチレンクロライド

メタノール

からなる溶媒に溶解してドープを調製した。

【0020】そして、図1又は図2に示す従来一般的に用いられている流延乾燥装置を用い、上述したドープを無端支持体上に流延してセルローストリアセテートフィルムを得た。

【0021】図1に示す流延乾燥装置は、ケーシング1内に回転ドラム2、3が設けられ、この回転ドラム2、3に無端支持体としての流延バンド4が巻き掛けられて

【0015】セルロースエステルとしては、セルロースの低級脂肪酸エステル（例：セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレートおよびセルロースアセテートプロピオネート）が代表的である。低級脂肪酸は、炭素原子数6以下の脂肪酸を意味する。セルロースアセテートには、セルローストリアセテート（TAC）やセルロースジアセテート（DAC）が含まれる。セルロースアセテートの酢化度は $57 \sim 62\%$ が好ましく、より好ましくは $59 \sim 62\%$ である。セルロース原料としてはパルプ、綿花いずれでもよい。

【0016】セルロースエステルを溶解する溶媒としては、ハロゲン化炭化水素（メチレンクロライド等）、アルコール（メタノール等）、ケトン（アセトン等）エステル（酢酸エチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン等）等を単独、又は2種類以上を混合して用いる。もっとも好ましいのは、メチレンクロライドとアルコール類の混合溶媒であり、メチレンクロライドが $80\text{wt}\%$ 以上含まれることがより好ましい。酢酸エステル類も好ましい。

【0017】本発明における流延に用いるドープの固形分濃度は、 $12\text{wt}\% \sim 27\text{wt}\%$ が好ましく、 $15\text{wt}\% \sim 20\text{wt}\%$ がより好ましい。固形分の濃度が $12\text{wt}\%$ 未満であると生産性が悪く、固形分の濃度が $27\text{wt}\%$ を超えると、流延ダイで筋が発生し平面性を損なう恐れがある。

【0018】ドープの固形分としては、セルロースエステルの他に、可塑剤、染料、その他の添加剤（紫外線吸収剤、滑剤、劣化防止剤、剥離促進剤）を含むことができる。可塑剤としては、リン酸エステル系（トリフェニルフォスフェート、ビフェニルジフェニルフォスフェート等）、フタル酸エステル系（ジエチルフタレート、エチルフタルエチルグリコレート等）を好ましく用いることができる。フィルム中の可塑剤の量は、 $5 \sim 20\%$ が好ましく、より好ましくは $8 \sim 15\%$ である。

【0019】

【実施例】

100重量部

7重量部

5重量部

92重量部

8重量部

走行するようになっている。一方の回転ドラム2の上方には流延ダイ5が設けられ、この流延ダイ5からドープが流延バンド4上に流延される。流延ダイ5の下流側近傍には給気口6が設けられるとともに、反対側にも給気口7が設けられており、これらの給気口6、7は、流延バンド4の法線上 50cm 以内に位置している。また、回転ドラム3の側方には排気口8が設けられており、この排気口8は流延バンド4の法線上 50cm 以内に位置

している。符号 9 は、固化したセルローストリアセートフィルムを剥ぎ取るための剥ぎ取りロールである。

【0022】図 2 に示す流延乾燥装置は、図 1 に示す流延乾燥装置と略同様に構成されており、ケーシング 11、回転ドラム 12、13、流延バンド 14、流延ダイ 15、給気口 16、17 及び排気口 18、剥ぎ取りロール 19 は、図 1 に示す流延乾燥装置と同一である。そして、図 2 に示す流延乾燥装置においては、給気口 16 の下流側において、2 つの給気口 20、21 が略等間隔で設けられており、これらの給気口 20、21 は流延バンド 14 の法線上 50 cm 以内に位置している。

【0023】なお、この時、ドープの流延厚み及び流延されたドープが給気口又は排気口に達するまでに要した時間、すなわち、流延ダイから給気口又は排気口まで流延バンドが進むのによした時間 T（給気口又は排気口の位置と流延バンドの速度により決定される）を変更した。

【0024】〔実施例 1〕図 1 に示す流延乾燥装置において、給気口 6 からの給気を停止し、給気口 7 から給気するとともに、排気口 8 から排気した。流延ダイ 5 から排気口 8 まで流延バンド 4 が進むのに要した時間 T は 67 秒であった。

【0025】〔実施例 2〕図 1 に示す流延乾燥装置において、給気口 6 からの給気を停止し、給気口 7 から給気するとともに、排気口 8 から排気した。流延ダイ 5 から排気口 8 まで流延バンド 4 が進むのに要した時間 T は 84 秒であった。

【0026】〔実施例 3〕図 1 に示す流延乾燥装置において、給気口 6、7 から給気するとともに、排気口 8 か

ら排気した。流延ダイ 5 から給気口 6 まで流延バンド 4 が進むのに要した時間 T は 3 秒であった。

【0027】〔実施例 4〕図 1 に示す流延乾燥装置において、給気口 6、7 から給気するとともに、排気口 8 から排気した。流延ダイ 5 から給気口 6 まで流延バンド 4 が進むのに要した時間 T は 24 秒であった。

【0028】〔比較例 1〕図 1 に示す流延乾燥装置において、給気口 6、7 から給気するとともに、排気口 8 から排気した。流延ダイ 5 から給気口 6 まで流延バンド 4 が進むのに要した時間 T は 6 秒であった。

【0029】〔比較例 2〕図 1 に示す流延乾燥装置において、給気口 6、7 から給気するとともに、排気口 8 から排気した。流延ダイ 5 から給気口 6 まで流延バンド 4 が進むのに要した時間 T は 6 秒であった。

【0030】〔比較例 3〕図 2 に示す流延乾燥装置において、給気口 16、20 からの給気を停止し、給気口 21、17 から給気するとともに、排気口 18 から排気した。流延ダイ 15 から給気口 21 まで流延バンド 14 が進むのに要した時間 T は 24 秒であった。

【0031】なお、以上の実施例及び比較例において、給気口 6、7、17、21 は流延バンド法線上 10～25 cm の位置に設けられ、排気口 8、18 は流延バンド法線上 15～40 cm の位置に設けられ、給気口 6、7、17、21 及び排気口 8、18 における風速は 1.5～5.0 m/秒であった。

【0032】結果を表 1 に示す。

【0033】

【表 1】

	ドープ濃度 (%)	流延厚味 (μ m)	t (秒)	T (秒)	チリメン状 ムラ
実施例 1	17.7	211	47.25	67	○
実施例 2	19.0	233	41.75	84	○
実施例 3	19.0	409	(-2.25)	3	○
実施例 4	19.0	1000	(-150)	24	○
比較例 1	19.0	272	32	6	×
比較例 2	19.0	233	41.75	6	×
比較例 3	17.0	215	46.25	24	×

【0034】＜チリメン状ムラの評価方法＞実質的な平行光に対しフィルムを垂直に置き、フィルム背面に平滑な白板を置き、投影されて生ずる不連続な筋を目視評価した。

【0035】＜評価＞

○：筋状の投影像が確認されない。または連続性の筋のみ確認される。

×：不連続な筋（幅 1～5 mm、長さ 10～数十 mm）が投影像の濃淡ではっきり確認される。

【0036】

【発明の効果】本発明は、以上のように構成したので、

流延厚みが薄いものであっても、無端支持体の速度を必要以上に遅くすることなくチリメン状ムラが発生することのないセルロースエステルフィルムを製造することができる。したがって、厚みが薄いものであっても平面性の良好なセルロースエステルフィルムを効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法を実施するのに用いた流延乾燥装置の概略模式図である。

【図 2】 本発明のセルロースエステルフィルムの製造

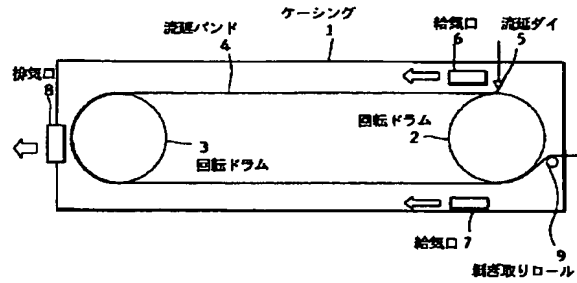
方法を実施するのに用いた流延乾燥装置の概略模式図である。

【符号の説明】

1、11…ケーシング

2、3、12、13…回転ドラム

【図1】



4、14…流延バンド

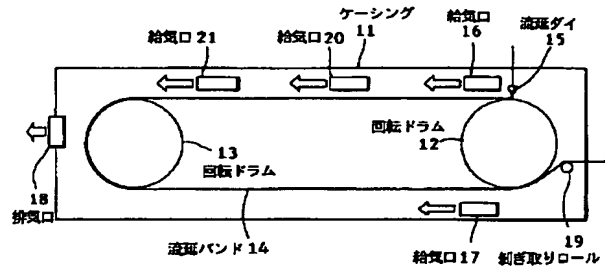
5、15流延ダイ

6、7、16、17、20、21…給気口

8、18…排気口

9、19…剥ぎ取りロール

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA09 AE19 AG32 AG34 AG36
BA02 BB02 BC01 BC12 BC16
4F205 AA01 AC05 AG01 AK01 AM26
AM32 AR08 AR12 GA07 GB02
GC07 GE01 GF23 GF24 GN22
GN24 GN29